

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 270 526 A1

 4(51) C 07 C 1/24
 C 07 C 11/02
 B 01 J 28/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 314 636 4	(22)	12.04.88	(44)	02.08.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD
(72)	Böhnke, Isoldo; Striegler, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Timm, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Wahner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Eckelt, Reinhard; Jerackewitz, Hans-Georg, Dr. Dipl.-Chem.; Ohlmann, Gerhard, Prof. Dipl.-Chem.; Lischke, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C ₂ - bis C ₄ -Olefine
------	--

(55) Olefine, Umwandlung, Methanol, Dimethylether, Zeolith, Pentasilstruktur, Phosphor, Vorbehandlung, sauerstoffhaltige Gase, Luft

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C₂- bis C₄-Olefine. Aus Methanol und/oder Dimethylether werden an Zeolithen von Pentasilstruktur mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% (Masse) Phosphor bei Temperaturen von 573 bis 973 K und Drücken von 98 bis 9810 kPa C₂- bis C₄-Olefine hergestellt. Erfindungsgemäß wird der Zeolith

- 5 bis 100 h bei Temperaturen von 573 bis 723 K mit Methanol und/oder Dimethylether, dann
- bei Temperaturen von 723 bis 873 K mit sauerstoffhaltigen Gasen und anschließend
- mit Phosphorverbindungen behandelt und erst dann für die Umwandlungsreaktion eingesetzt.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

- 1 - 270 526

Patentanspruch:

Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C₂- bis C₄-Olefine an einem Zeolithen von Pentasilstruktur mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% (Masse) Phosphor bei Temperaturen von 573 bis 973 K und Drücken von 98 bis 9 810 kPa, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith

- 5 bis 100 h bei Temperaturen von 573 bis 723 K mit Methanol und/oder Dimethylether, dann
- bei Temperaturen von 723 bis 873 K mit sauerstoffhaltigen Gasen und anschließend
- mit Phosphorverbindungen behandelt und erst dann für die Umwandlungsreaktion eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C₂- bis C₄-Olefine

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, Aluminosilikatzeolithe mit mindestens 0,5% (Masse) Phosphor, bezogen auf das Gewicht des Zeolithen, die für die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether geeignet sind, so herzustellen, daß der Zeolith mit einer Phosphorverbindung behandelt und anschließend auf 423 bis 773 K erhitzt oder nach dem Kontakt mit der phosphorhaltigen Verbindung und vor dem Erhitzen dem Einfluß von Wasserdampf ausgesetzt wird (DE-PS 2642230). Das Erhitzen nach Phosphorauftrag kann dabei sowohl unter Stickstoff als auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgen (DD-PS 123446). Mit solchen phosphorhaltigen Katalysatoren lassen sich bei 873 K und 98,6%igem Umsatz des Methanols Produktspezifitäten von 70,4% C₂- bis C₄-Olefinen (nebar u. a. 2,9% Methan, 0,3% Kohlenmonoxid, 20,2% C₃-Aliphaten und 4,2% Aromaten) erreichen (DD-PS 123446). Es zeigte sich jedoch, daß diese Katalysatoren den entscheidenden Nachteil haben, daß bei Nachlassen ihrer Wirksamkeit ihre ursprüngliche Leistungsfähigkeit durch eine übliche Regenerierung mit sauerstoffhaltigen Gasen nicht wieder hergestellt werden kann. Bei Regenerierung solcher Katalysatoren tritt bereits 10 h nach Belastung mit Methanol und/oder Dimethylether ein deutlicher Abfall der Olefinbildung ein, wobei auch durch mehrfach wiederholte Regenerierung keine Verbesserung zu erreichen ist.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Ökonomie von Verfahren zur Herstellung von C₂- bis C₄-Olefinen aus Methanol und/oder Dimethylether zu verbessern.

Derlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether zu C₂- bis C₄-Olefinen an phosphorhaltigen Zeolithen als Katalysator zu entwickeln, bei dem bei nachlassender Wirksamkeit die ursprüngliche Leistungsfähigkeit bezüglich der C₂- bis C₄-Olefinbildung über längere Laufzeit durch Regenerierung wieder erreicht werden kann. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether in C₂- bis C₄-Olefine an einem Zeolithen von Pentasilstruktur mit einem Gehalt von 0,5 bis 5% (Masse) Phosphor bei Temperaturen von 573 bis 973 K und Drücken von 98 bis 9 810 kPa erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Zeolith

- 5 bis 100 h bei Temperaturen von 573 bis 723 K mit Methanol und/oder Dimethylether, dann
- bei Temperaturen von 723 bis 873 K mit sauerstoffhaltigen Gasen und anschließend
- mit Phosphorverbindungen behandelt

und erst dann für die Umwandlungsreaktion eingesetzt wird.

Basis für die Herstellung der phosphorhaltigen Katalysatoren sind Zeolithe vom Pentasiltyp. Der Modul des Zeolithen liegt dabei bei 25 bis 500, bevorzugt bei 70 bis 400. Der Zeolith kann in der H-Form oder metallionenhaltig vorliegen. Der Katalysator kann einen Bindemittelanteil zwischen 20 und 80% (Masse), bevorzugt von 30 bis 60% (Masse), enthalten.

Als Bindemittel werden Oxide, wie vorzugsweise Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, verwendet. Der Phosphorgehalt der Katalysatoren liegt zwischen 0,5 und 5% (Masse), bevorzugt werden 0,6 bis 3% (Masse). Die Katalysatoren können sowohl im Festbett als auch im Wirbelbett eingesetzt werden.

Die Vorbereitung des Katalysators mit Methanol und/oder Dimethylether erfolgt im Temperaturbereich von 573 bis 723 K, wobei es nicht von Bedeutung ist, ob isotherm oder mit einem Temperaturmaximum über die Katalysatorhöhe gearbeitet wird. Die Belastung mit reinerem Produkt soll 5 bis 100 h, zweckmäßigerweise 5 bis 30 h, im Belastungsbereich von 0,5 bis 2 ml/ml Katalysator erfolgen, wobei Schwankungen innerhalb des genannten Bereiches keinen negativen Einfluß haben. Das Einsatzprodukt kann wasserfrei oder wasserhaltig sein, so ist z. B. Reinformethanol und Rohmethanol verwendbar. Verunreinigungen mit Carbonylverbindungen, Estern, Acetalen, höheren Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wirken sich nicht störend aus. Das Einsatzprodukt kann durch Inerte, wie z. B. Stickstoff, Wasserstoff verdünnt werden.

Nach Einstellung der Zuführung von organischem Produkt wird 5 bis 20 h mit 2 bis 20 l/h Inertes pro 100 ml Katalysator gespült. Dann wird eine Temperatur von 726 K bis 873 K eingestellt und der Katalysator mit sauerstoffhaltigen Gasen, wie Sauerstoff-Stickstoff-, Sauerstoff-Argon-Gemischen, behandelt, wobei der Sauerstoffgehalt des Gases stufenweise von 2 auf 20% (Vol.) erhöht werden kann. Es ist jedoch auch möglich und zweckmäßig, sofort mit Luft in Mengen von 5 bis 20 l/h pro 100 ml Katalysator zu arbeiten. Bei dem sofortigen Arbeiten mit Luft tritt keine Katalysatorerschädigung ein. Die Behandlung mit

-2- 270 526

sauerstoffhaltigen Gasen erfolgt 3 bis 30 h, bevorzugt 5 bis 10 h. Unter Spülen mit Inertgas wird die Katalysatortemperatur auf unter 673 K abgesenkt und der Zeolith im Reaktor mit Phosphorverbindungen beaufschlagt oder der Katalysator wird auf Raumtemperatur abgekühlt und außerhalb des Reaktors mit flüchtigen bzw. löslichen Phosphorverbindungen behandelt. Bevorzugte Phosphorverbindungen sind dabei Orthophosphorsäure, deren Ester, Phosphortrichlorid oder Trimethylphosphit. Die Behandlung des Zeolithen im Reaktor erfolgt mit verdampfbaren Phosphorverbindungen im Gasstrom oder mit wässriger Phosphorsäurelösung in Konzentrationen von 2 bis 85 % (Masse). Außerhalb des Reaktors wird der Zeolith mit 2 bis 20%igen Lösungen von Phosphorverbindungen in organischen Lösungsmitteln, z. B. Methylonchlorid, Paraffinen, Tetrachlorkohlenstoff, bei Raumtemperatur bis Siedetemperatur oder mit Orthophosphorsäure in Berührung gebracht. Die vom Zeolithen oder dem Zeolith-Bindemittelgemisch aufgenommene Phosphormenge liegt dabei bei 0,5 bis 5 % (Masse). Zu hohe Phosphorgehalte bewirken eine Desaktivierung des Katalysators im Hinblick auf die Olefinbildung. Wie auch in der DE-PS 2640230 beschrieben, verändert sich der Phosphorgehalt des Zeolithen bei der Umwandlungsreaktion nicht. Der deutliche Effekt des Erreichens der ursprünglichen Leistungsfähigkeit der phosphorhaltigen Katalysatoren nach Regenerierung bei erfindungsgemäßer Verfahrensweise kann möglicherweise auf eine andersartige Bindung oder Fixierung des Phosphors am Zeolithen erklärt werden.

Die Umwandlung von Methanol und/oder Dimethylether am Zeolithen wird bei Temperaturen von 573 bis 973 K, bevorzugt von 723 bis 873 K und Belastung mit organischem Produkt von 0,5 bis 50,0 ml/ml Katalysator · h bei Drücken von 98 bis 9 810 kPa, vorzugsweise von 980 bis 3 500 kPa, durchgeführt. Die Zuführung des gasförmigen Einsatzproduktes kann dabei über eine Zuführungsleitung oder über mehrere Zuführungsleitungen in verschiedener Katalysatorhöhe erfolgen. Das Einsatzprodukt kann neben Methanol und/oder Dimethylether Wasser in Anteilen bis zu 80 % (Masse) sowie Verunreinigungen aus der Produktsynthese enthalten. Die Methanolumwandlung kann auch in zwei Stufen unter Vorschalten eines Dehydratisierungskatalysators, z. B. Aluminoxid, zur Teilumwandlung von Methanol in Dimethylether und Wasser erfolgen. Dem Reaktionsprodukt können Inerte, wie Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Produktrückführungen hinzugesetzt werden.

Die Regenerierung des Katalysators wird in üblicher Weise mit sauerstoffhaltigen Gasen, ggf. unter Zusatz von oder in Nachbetrachtung mit Wasserdampf vorgenommen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird in an sich bekannter Weise destillativ vorgenommen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm wurden 100 ml eines Katalysators aus 75 Masse-Teilen der H-Form eines Zeolithen vom Pentasyltyp mit einem Modul von 300 und 25 Masse-Teilen Böhmit gegeben. Der Katalysator wurde bei 623 K und einem Gesamtdruck von 150 kPa 48 h mit 1,0 ml Methanol/ml Katalysator · h belastet. Als Inertgas wurden 5 l Stickstoff/h zugeführt. Danach wurde die Methanolzuführung beendet und der Katalysator unter Belbehaltung der Stickstoffströmung auf 723 K hochgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde 6 h mit Luft behandelt. Dann wurde die Reaktortemperatur unter 5 l/h Stickstoffströmung auf Raumtemperatur gesenkt. Der Katalysator wurde in einen 1 l-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Thermometer und Calciumchloridrohr in 200 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Danach wurden 400 ml einer 6%igen Lösung von Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt und die Mischung 2 h am Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung abgegossen. Der verbleibende phosphorhaltige Katalysator wurde zweimal kurzzeitig mit je 200 ml wasserfreiem Methanol gewaschen und anschließend 12 h bei 393 K im Trockenschrank getrocknet. Er hatte einen Phosphorgehalt von 0,6 % (Masse).

Der phosphorhaltige Katalysator wurde wieder in den oben genannten Reaktor gegeben und unter einer Strömung von 20 l/h Stickstoff auf die Umwandlungstemperatur von 843 K gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 1,5 ml Methanol/ml Katalysator · h unter einem Gesamtdruck von 150 kPa zugeführt, wobei die Stickstoffströmung weiterhin belassen wurde. Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag über 99 %. Er sank nach 170 h unter 98,5 %. Die Methanoleinspritzung wurde abgestellt und der Katalysator 5 h mit 10 l Stickstoff/h gespült, wobei die Temperatur auf 783 K gesenkt wurde. Dann wurden zu seiner Regeneration bei 783 bis 793 K zunächst 4 h ein Gemisch von 5 l Luft und 10 l Stickstoff/h über den Katalysator geleitet und anschließend 10 h mit 10 l Luft/h gearbeitet. Dann wurde unter Stickstoffströmung von 10 l/h wieder auf 843 K hochgeheizt und der Katalysator unter den o. g. Bedingungen erneut mit Methanol belastet. Die Regenerierung des Katalysators wurde standardgemäß im Abstand von jeweils 150 h wiederholt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie und durch Gasanalyse untersucht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Methanolumwandlung bei Belastung des Frischkontaktes sowie bei der des regenerierten Katalysators angegeben. Es ist ersichtlich, daß der Katalysator durch Regenerierung unter allgemein üblichen Bedingungen zu seiner ursprünglichen Leistungsfähigkeit geführt werden kann.

Tabelle 1
Ergebnisse der Methanolumwandlung Beispiel 1

Fahrperiode	Erstbe- lastung	nach 1. Rege- nerierung	nach 2. Rege- nerierung	nach 3. Rege- nerierung	nach 4. Rege- nerierung
Angaben nach Betriebsstunden innerhalb der Fahrperiode	150	150	150	150	150
Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen (%)	99,0	99,5	99,1	99,2	99,5
Produktzusammensetzung (Ma.-% bezogen auf eingesetztes CH ₃):					
C ₂ - bis C ₄ -Olefine	87,4	88,2	94,9	83,3	88,1
C ₄ -Olefine	23,0	19,0	20,8	23,8	25,2
C ₃ -Olefine	49,9	52,1	51,7	48,7	50,3
C ₂ -Olefine	14,5	13,1	12,5	11,2	12,6
Methan	2,1	2,9	3,0	4,2	2,7
C ₄ + -Kohlenwasserstoffe (ohne C ₄ -Olefine)	9,5	9,8	11,1	11,5	8,6
CO (Ma.-% bezogen auf eingesetztes Metha- nol)	0,1	0	0,6	0,6	0,2
CO ₂ (Ma.-% bezogen auf eingesetztes Metha- nol)	0,24	0,2	0,2	0,1	0,2
Dimethylether (Ma.-% bezogen auf eingesetz- tes Methanol)	0,01	0	0,01	0,04	0,01

Beispiel 2

In einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm wurden 100 ml eines Katalysators, der 50 Masse-Teil eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 90 und 50 Masse-Teile Aluminiumoxid enthält und zusätzlich mit 1,2% Mangan dotiert war, gegeben. Der Katalysator wurde unter Normaldruck bei 723 K mit 2,0 ml Methanol/ml Katalysator · h belastet. Das Methanol hatte einen Wasseranteil von 6,3% (Masse). Als Inertgas wurden 10 l Stickstoff/h zugeführt. Die Methanolzuführung wurde nach 12 h beendet und der Katalysator unter Beibehaltung der Stickstoffströmung auf 823 K hochgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde der Katalysator 12 h mit Luft behandelt. Dann wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 353 K abgekühlt. Innerhalb von 2 h wurden bei dieser Temperatur 50 g einer 5%igen wässrigen Phosphorsäure auf den Katalysator gegeben. Dann wurde der jetzt phosphorhaltige Katalysator unter einer Stickstoffströmung von 10 l/h auf die Umwandlungstemperatur von 823 K gebracht. 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann mit dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Methanol in einem Vorreaktor mit 50 ml Aluminiumoxid, die bei einer Methanolbelastung von 2 v/vh und einer Reaktionstemperatur von 673 K durchgeführt wurde, unter Normaldruck belastet. Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 120 Betriebsstunden bei 99,8 bis 100%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH₃, die Zusammensetzung 89,1 C₂-C₄-Olefine (19,4 Butene, 12,5 Propen, 17,2 Ethen), 1,8 Methan, 9,7 C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C₄-Olefine). Bezogen auf eingesetztes Methanol wurden erhalten in % 0,1 CO, 0,1 CO₂, 0 Dimethylether.

Nach 140 Betriebsstunden trat ein Abfall des Methanolumsatzes zu Kohlenwasserstoffen unter 98,5% ein. Die Methanolzuführung wurde abgestellt und der Zeolithkatalysator bei 823 K 5 h mit 10 l/h Stickstoff gespült. Dann wurden bei dieser Temperatur 15 h 10 l Luft/h über den Zeolithkatalysator geführt. Anschließend wurde 6 h mit 10 l Stickstoff/h gespült. Dann wurde unter den o. g. Bedingungen erneut mit Methanol belastet. (Eine Regeneration des Aluminiumvorkontaktes wurde nicht durchgeführt.) Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 120 Betriebsstunden bei 99,6%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH₃, die Zusammensetzung 90,5 C₂- bis C₄-Olefine (22,4 Butene, 51,3 Propen, 18,8 Ethen), 2% Methan, 7,0% C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C₄-Olefine). Bezogen auf eingesetztes Methanol wurden in % 0,12 CO, 0,2 CO₂ und 0,01 Dimethylether erhalten. Damit wurde nach der Regenerierung des Katalysators seine ursprüngliche Leistungsfähigkeit wieder erreicht. Nach Ausbau des Katalysators aus dem Reaktor hatte er einen Phosphorgehalt von 2,7% (Masse).

Beispiel 3

In einen Reaktor von 430 mm Länge und einen Durchmesser von 25 mm wurden 100 ml Katalysator aus 75 Masse-Teilen der H-Form eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 300 und 25 Masse-Teilen Böhmit gegeben. Der Katalysator wurde 5 h unter Normaldruck bei 673 K mit 1 g Dimethylether/ml Katalysator · h belastet. Als Inertgas wurden 6 l Stickstoff/h zugeführt. Danach wurde die Dimethyletherzuführung beendet und der Katalysator unter Beibehaltung der Stickstoffströmung auf 723 K hochgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Katalysator 10 h mit 15 l Luft/h behandelt. Dann wurde unter Einstellung einer Stickstoffströmung von 5 l/h die Temperatur auf 643 K abgesenkt. Unter Beibehaltung der Stickstoffströmung wurden dann innerhalb von 5 h 20 g Phosphortrichlorid über den Katalysator geleitet. Es wurde erneut mit 5 l/h Stickstoff gespült. Dabei wurde der phosphorhaltige Katalysator auf eine Temperatur von 773 K gebracht. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde der phosphorhaltige Katalysator mit 1 g Dimethylether/ml Katalysator · h belastet. Der Dimethyletherumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 135 h bei 99,3%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH₃, die Zusammensetzung 88,7 C₂- bis C₄-Olefine (21,7 Butene, 51,8 Propen, 15,2 Ethen), 2,0 Methan, 8,5 C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C₄-Olefine). Nach 160 h sank der Dimethyletherumsatz zu Kohlenwasserstoffen unter 98,5%. Die Dimethyletherzuführung wurde abgestellt und der Katalysator unter einer Stickstoffströmung von 10 l/h auf 783 K hochgeheizt. Dann wurden zur Regenerierung des Katalysators 12 h 10 l Luft/h über den Katalysator geführt. Anschließend wurde unter Stickstoffströmung von 10 l/h auf 673 K abgekühlt und der Katalysator unter den o. g. Bedingungen erneut mit Dimethylether belastet. Nach 135 Betriebsstunden lag der Dimethyletherumsatz zu Kohlenwasserstoffen bei 99,5%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse) bezogen auf eingesetztes CH₃, die Zusammensetzung 87,4 C₂- bis C₄-Olefine (23,1 Butene, 50,1 Propen, 14,2 Ethen), 2,5 Methan, 9,5 C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne

- 4 - 270 526

C₄-Olefine). Damit wurde nach der Regenerierung die ursprüngliche Leistungsfähigkeit des Katalysators wieder erreicht. Nach Ausbeugen des Katalysators aus dem Reaktor hatte er einen Phosphorgehalt von 0,8% (Masse).

Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß)

100 ml des im Beispiel 1 genannten Katalysators aus 75 Masse-Teilen der H-Form eines Zeolithen vom Pentasiltyp mit einem Modul von 306 und 25 Masse-Teilen Böhmit wurden, ohne die im Beispiel 1 angewendete Vorbehandlung durch Methanol und anschließendes Einwirken sauerstoffhaltiger Gase, sofort mit 400 ml einer 3%igen Lösung von Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff, wie im Beispiel 1, behandelt. Der mit Methanol gewaschene und anschließend getrocknete Katalysator hatte einen Phosphorgehalt von 0,84% (Masse). Der erhaltene phosphorhaltige Katalysator wurde in einen Reaktor von 430 mm Länge und einem Durchmesser von 25 mm gegeben und 18 h bei 773 K mit 5 l/h Luft behandelt. Dann wurde bei einer Temperatur von 843 K und einem Gesamtdruck von 150 kPa mit 1,5 ml Methanol/ml Katalysator · h unter Zuführung von 20 l/h Stickstoff belastet. Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 30 h bei 88,4%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse), bezogen auf eingesetztes CH₄, die Zusammensetzung 84,6 C₂- bis C₄-Olefine (28,6 Butene, 46,1 Propen, 9,8 Ethen) 3,4 Methan, 11,4 C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C₄-Olefine). Es enthielt kein CO, CO₂ sowie 0,8% Dimethylether, bezogen auf eingesetztes Methanol. Nach 80 h trat ein Abfall des Methanolumsatzes zu Kohlenwasserstoffen unter 90,5% ein. Die Methanolzuführung wurde eingestellt und der Katalysator 5 h mit 10 l/h Stickstoff gespült, wobei die Temperatur auf 723 K gesenkt wurde. Dann wurde zu seiner Regenerierung bei 783 bis 793 K zunächst 5 h ein Gemisch von 5 l Luft und 10 l Stickstoff/h über den Katalysator geleitet und anschließend 10 h mit 10 l/h Luft geerhalten. Dann wurde unter einer Stickstoffströmung von 10 l/h wieder auf 843 K hochgeheizt und der Katalysator unter o. g. Bedingungen erneut mit Methanol belastet.

Schon bei 30 h Methanolbelastung nach der Regenerierung lag der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen bei nur 64,7%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse), bezogen auf eingesetztes CH₄, 16,2 C₂- bis C₄-Olefine (10,2 Butene, 4,7 Propen, 1,3 Ethen), 8,0 Methan, 28,8 C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C₄-Olefine) und bezogen auf eingesetztes Methanol in %, 38,3 Dimethylether, 1,5 CO, 0,2 CO₂. Die Wiederholung der Regenerierung und anschließende Methanolumwandlung ergab ein ebenso nicht zufriedenstellendes Ergebnis:

Der Methanolumsatz zu Kohlenwasserstoffen lag nach 30 h bei nur 57,7%. Das Umwandlungsprodukt hatte, in % (Masse), bezogen auf eingesetztes CH₄, 25,2 C₂- bis C₄-Olefine (13,4 Butene, 10,5 Propen, 1,3 Ethen), 9,6 Methan, 22,4 C₄+ -Kohlenwasserstoffe (ohne C₄-Olefine) und, bezogen auf eingesetztes Methanol in %, 26 Dimethylether, 3,1 CO, 0,2 CO₂. Im Gegensatz zu dem nach Beispiel 1 vorbehandelten Katalysator erreichte der hier verwendete Katalysator nach der Regenerierung seine ursprüngliche Leistungsfähigkeit weder bezüglich der Olefinselektivität noch der Laufzeit.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DialogIP

Ethene, propene and butene prodn. from methanol and/or dimethyl ether - using pentasil zeolite catalyst contg. phosphorus pretreated to prolong activity

Patent Assignee: VEB LEUNA-WERKE ULBRICHT W

Inventors: BOHNKE I; ECKEIT R; JERSCHKEW H G; LISCHKE G; OHLMANN G; STRIEGLER H; TIMM D; WEHNER K

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DD 270526	A	19890802	DD 314636	A	19880412	199002	B

Priority Applications (Number Kind Date): DD 314636 A (19880412)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DD 270526	A		5		

Abstract:

DD 270526 A

In the conversion of MeOH and/or Me₂O to 2-4C olefins on a pentasil-type zeolite contg. 0.5-5 (wt.)% P at 573-973 K and 98-9810 kPa, the novel features are that the zeolite is pretreated by (a) heating 5-100 h in MeOH and/or Me₂O at 573-723 K, then (b) in gas contg. O₂ at 723-873 K and finally (c) treated with P cpds., before use for the conversion reaction.

USE/ADVANTAGE - Catalyst pretreatment makes the process more economical, since the initial activity is maintained for longer periods than usual and the catalyst can be regenerated.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8121099